Verhalten der Zimmtsäure und Aethylcrotonsäure bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Fakultät

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

vorgelegt von

RUDOLF RUER

aus Ramsbeck.

STRASSBURG

Universitäts-Buchdruckerei von J. H. Ed. Heitz

(Heitz & Mündel)

1889.

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT UND VEREHRUNG

GEWIDMET.

Nachstehende Untersuchung wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Fittig im chemischen Laboratorium der Kaiser-Wilhelms-Universität zu Strassburg ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für den mir in so reichem Masse gewährten Rat und Beistand meinen aufrichtigen und bleibenden Dank auszusprechen.

Einleitung.

Bei den Untersuchungen Fittigs und seiner Schüler über die ungesättigten Säuren war zunächst das Hauptaugenmerk auf die Bromwasserstoffadditionsprodukte dieser Säuren und auf das Verhalten der so erhaltenen monohalogensubstituierten Säuren beim Kochen mit Wasser und beim Behandeln mit kohlensaurem Natron gerichtet worden. Dabei haben sich denn mehrere interessante, durch die relative Stellung des Halogenatoms zur Carboxylgruppe bedingte Gesetzmässigkeiten ergeben, die es erlauben, sowohl aus der Stellung des Halogenatoms den Gang der Reaktion a priori vorauszusagen, als auch umgekehrt aus der Art der erhaltenen Produkte auf den Platz des Halogenatoms und dadurch auf den Ort der doppelten Bindung zu schliessen. Es ist von vornherein einleuchtend, von welch' ausserordentlicher Wichtigkeit derartige Gesetzmässigkeiten für die Erforschung der Constitution der ungesättigten Säuren sein mussten. Die bei jenen Untersuchungen gewonnenen Resultate lassen sich kurz in folgende Sätze zusammenfassen: Steht das Halogenatom zur Carboxylgruppe in α Stellung, so erhält man als Hauptprodukte die entsprechenden Oxysäuren und nur zuweilen in kleiner Menge die ungesättigten Säuren. Im Gegensatze hierzu gehen die β Substitutionsprodukte beim Behandeln mit kohlensaurem Natron in der Kälte hauptsächlich unter Abspaltung von Kohlensäure und Halogenmetall

in die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe über, daneben liefern sie jedoch auch wechselnde Mengen von β Oxysäuren und ungesättigten Säuren. Diese letztere Reaktion findet beim Kochen mit Wasser in etwas ausgedehnterem Masse statt und kann sogar unter gewissen Umständen zur Hauptreaktion werden. Die γ und δ halogensubstituierten Fettsäuren endlich unterscheiden sich von den beiden vorigen Gruppen dadurch so wesentlich, dass sie unter denselben Umständen in die Anhydride der als solche nicht beständigen γ und δ Oxysäuren, in die Lactone, übergehen.

Nicht solch' einfache Beziehungen ergaben sich beim Studium der gleichfalls nie aus dem Auge verlorenen dihalogensubstituierten Fettsäuren, wie man sie durch Anlagerung von Brom an die ungesättigten Säuren erhält. Nehmen die eingetretenen Halogenatome die αβ Stellung ein, so treten auch hier unter Abspaltung von Kohlensäure und Halogenwasserstoff als Hauptprodukte gebromte Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe auf. Daneben finden jedoch noch manche andere Reaktionen statt. Zunächst werden zuweilen geringe Mengen der ungesättigten Säuren regeneriert. Sodann entstehen auch in einigen Fällen die entsprechenden Dioxysäuren, ebenfalls nur in geringer Menge. Diese Reaktion kann unter gewissen Umständen zur Hauptreaktion werden. Das zeigte sich bei der Untersuchung der Dibromhydratropasäure, die durch Einwirkung von überschüssigem Natriumcarbonat oder Natriumhydroxyd in der Kälte in die Atroglycerinsäure[1] übergeht, jedoch kann auch hier die Bildung des durch Abspaltung von Kohlensäure und Brommetall entstehenden Acetophenons nicht ganz vermieden werden. Ebensowenig scheinen die Bromadditionsprodukte derjenigen ungesättigten Säuren, welche die doppelte Bindung in βγ oder γδ Stellung ent-

[1] Fittig und Kast, Ann. 206, S. 29.

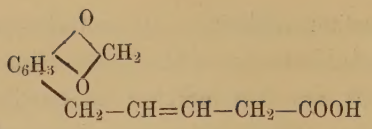
halten, solch strengen Gesetzmässigkeiten zu unterliegen, wie sie die Bromwasserstoffadditionsprodukte dieser Säuren beherrschen.[1] Allerdings geht aus den hierüber angestellten Untersuchungen mit ziemlicher Sicherheit hervor, dass man als erstes Produkt der Einwirkung von Natriumcarbonat auf diese Säuren gebromte Lactone erhält. Dieselben zeigen aber in ihren weiteren Umsetzungen keine völlige Uebereinstimmung. So wurde in dem einen Falle ein Oxylacton, in dem zweiten eine Ketonsäure, in dem dritten ein Oxylacton und eine Ketonsäure und in dem vierten Falle endlich ein ungesättigtes Lacton und eine Ketonsäure als Endprodukte erhalten. Die Schwierigkeiten, welche sich so der Erforschung der Constitution der ungesättigten Säuren mittels der Untersuchung der daraus durch Einwirkung von Brom entstehenden Produkte gegenüberstellen, werden noch dadurch erhöht, dass in gewissen Fällen das Brom tiefer eingreifende Zersetzungen verursacht, indem es nicht addierend sondern substituierend wirkt. Das zeigte sich bei der Untersuchung der α und β Hydropiperinsäure durch Fittig und Buri[2] und Fittig und Weinstein.[3] Während nämlich die α Hydropiperinsäure sich additionell mit Brom zu Dibrompiperhydronsäure verbindet, geht die isomere β Hydropiperinsäure mit Brom unter Abspaltung von Bromwasserstoff in die im Benzolkerne substituierte Monobrombetahydropiperinsäure über. Durch den weiteren Verlauf der Untersuchung wurde es allerdings sehr wahrscheinlich gemacht, dass bei der α Hydropiperinsäure der Ort der doppelten Bindung zwischen dem β und γ Kohlenstoffatome, bei der β Hydropiperinsäure zwischen dem α und β Kohlenstoffatome sich befinde und dass den Säuren die folgende Constitution

---

1 Stern, Dissertation. Strassburg 1888.

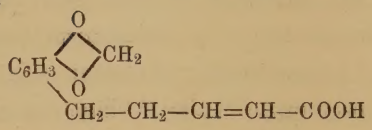
2 Ann. 216, S. 171.

3 Ann. 227, S. 31.



α - Hydropiperinsäure

und



β - Hydropiperinsäure

zukäme. Jedoch wurden diese Formeln keineswegs als bewiesen betrachtet. Das bewog Herrn Prof. Fittig, eine andere Methode zur Entscheidung dieser interessanten Frage in Anwendung zu bringen und er veranlasste Herrn Regel zu dem Versuche, durch vorsichtige Oxydation der betreffenden Säuren neue Anhaltspunkte für die Struktur der Seitenketten zu gewinnen.

Als das allen bisherigen Erfahrungen nach für einen solchen Zweck geeignetste Oxydationsmittel bot sich das übermangansaure Kali dar. Es ist bekannt, dass die Natur des angewandten Oxydationsmittels häufig von grossem Einfluss auf den Verlauf der Reaktion und die Art der erhaltenen Produkte ist und dass die drei am häufigsten zur Oxydation organischer Verbindungen angewandten Körper, nämlich Chromsäure, verdünnte Salpetersäure und übermangansaures Kali, sich in ihren Wirkungen ganz wesentlich von einander unterscheiden. Von ihnen wirkt die Chromsäure, die gewöhnlich in Form des „Fittigschen Oxydationsgemisches“ als ein Gemenge von Kaliumbichromat, Schwefelsäure und Wasser in den als geeignet erkannten Verhältnissen angewandt wird, weitaus am energischsten.

Sie hat zur Oxydation der Alkohole, Aldehyde, Ketone etc. eine ganz allgemeine Verwendung gefunden. Bei den aromatischen Körpern äussert sich diese energische Wirkung dadurch, dass bei den Meta- und Para-Verbindungen sämmt-

liche kohlenstoffhaltige Seitenketten bis auf die direkt ins Benzol eingetretenen Kohlenstoffatome, welche in Carboxyl verwandelt werden, sich abspalten, während bei den Ortho-Verbindungen, wenn Einwirkung erfolgt, sogar eine vollständige Zerstörung des Benzolringes stattfindet.[1] Unterwirft man ungesättigte Verbindungen der Fettreihe der Oxydation mit Chromsäure, so tritt zunächst eine Spaltung des Moleküls am Orte der doppelten Bindung ein, sodann werden die losgelösten Teile einzeln weiter oxydiert und gehen in die unter den betreffenden Verhältnissen beständigsten Oxydationsprodukte über. Eine weit gelindere Wirkung zeigt die verdünnte Salpetersäure. Sie ist mit grossem Vorteile bei den aromatischen Körpern verwandt, wenn es sich darum handelte, nur eine von mehreren in den Kern eingetretenen Seitenketten zu oxydieren. Auch ist es mittelst derselben gelungen, einige Ortho-Verbindungen, die durch Chromsäure total verbrannt werden, in die betreffenden Carbonsäuren überzuführen. In ihrer Wirkung auf die ungesättigten Verbindungen der Fettreihe zeigt sie ein der Chromsäure sehr ähnliches Verhalten, indem auch sie zunächst Spaltung am Orte der doppelten Bindung und dann Weiteroxydation der losgelösten Teile bewirkt. Das Kaliumpermanganat endlich ist in saurer Lösung ein ausserordentlich heftig wirkendes Oxydationsmittel und bewirkt, wenn es in genügender Menge vorhanden ist, vollständige Verbrennung. Ganz anders verhält es sich in alkalischer Lösung, indem es unter diesen Verhältnissen eine viel ruhigere und gemässigtere Wirkung zeigt als die beiden vorhingenannten Körper. Zunächst ist es mit Erfolg bei den aromatischen Körpern zur Oxydation der Ortho-Derivate benutzt worden.

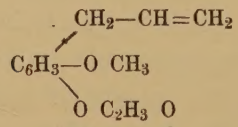
So lässt sich die o Toluylsäure durch alkalische Kaliumpermanganatlösung in Phtalsäure überführen,[2] während sie

---

[1] Fittig, Zeitschrift für Chemie. Neue Folge. VII. 1871. S. 179.

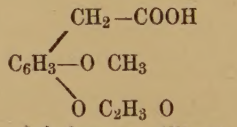
[2] Weith, Ber. VII, S. 1057.

von Chromsäure total verbrannt wird [1] und Salpetersäure in der zur Einwirkung erforderlichen Concentration sie in eine Nitrosäure überführt. [1] Ganz vereinzelte Fälle waren auch bekannt, in denen durch Kaliumpermanganat längere Seitenketten nicht vollständig abgespalten wurden, sondern ein Teil der Kette mit dem Benzolkerne in Verbindung blieb. So erhielten Tiemann und Nagai [2] bei der Oxydation von Aceteugenol mittelst $KMnO_4$ neben Acetvanillinsäure auch die Acetalphahomovanillinsäure.



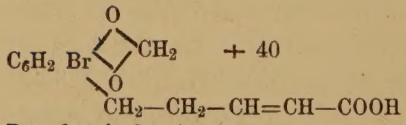
Aceteugenol

giebt



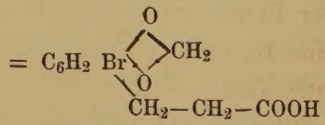
Acetalphahomovanillinsäure

Eine ganz analoge Beobachtung wurde bei den oben erwähnten Untersuchungen über die α und β Hydropiperinsäure gemacht. [3] Es zeigte sich, dass die Brombetahydropiperinsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in die Brompiperopropionsäure übergeführt wurde.



Brombetahydropiperinsäure

+ 40

= 

Brompiperopropionsäure

+ COOH—COOH

Oxalsäure

Diese Spaltung war es eben, die die Constitution der β Hydropiperinsäure als die einer αβ ungesättigten Säure

---

[1] Fittig und Bieber, Ann. 156, S. 241.

[2] Ber. 10, S. 201.

[3] Ann. 227, S. 31.

schon sehr wahrscheinlich machte. Weiterhin besitzt das Kaliumpermanganat die Fähigkeit, Wasserstoffatome direkt zu hydroxylieren. So führt es Isobuttersäure in Oxyisobuttersäure,[1] Cuminsäure in Oxypropylbenzoesäure,[1] Isocapronsäure in Oxyisocapronsäure resp. Isocaprolacton[2] über. Aus den Versuchen von R. Meyer geht hervor, dass nur der an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoff einer solch' direkten Oxydation fähig ist oder treffender, dass nur unter diesen Umständen die entstehenden Produkte eine grössere Beständigkeit zeigen und sich daher isolieren lassen. Im Grunde genommen kann man ja die Oxydation der primären Alkohole zu Aldehyden und Säuren, der secundären Alkohole zu Ketonen und noch manche ähnliche Vorgänge auf die Hydroxylierung von Wasserstoffatomen und nachherige Abspaltung von Wasser zurückführen. Was die Wirkung des übermangansauren Kalis auf die ungesättigten Fettsäuren anbetrifft, so lag darüber bis dahin eigentlich nur die vereinzelt stehende Beobachtung Tanatars über einen Fall vor, in dem keine Spaltung eingetreten war, sondern sich direkt zwei Hydroxylgruppen am Orte der doppelten Bindung angelagert hatten. Tanatar giebt an, er habe aus der Fumarsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Bioxyfumarsäure,[3] $C_4H_4O_6$, und aus der Maleïnsäure eine Trioxymaleïnsäure[4] $C_4H_4O_7$ erhalten. Diese Angaben wurden kurz darauf von Kekulé und Anschütz[5] dahin berichtigt, dass die aus der Fumarsäure erhaltene angebliche Bioxyfumarsäure nichts anderes als Traubensäure, und die aus der Maleïnsäure erhaltene Trioxymaleïnsäure inactive

---

[1] R. Mayer, Ann. 219, S. 240.
[2] Fittig und Bredt, Ann. 208, S. 59.
[3] Ber. 12, 2293.
[4] Ber. 13, 1383.
[5] Ber. 13, 2150. Ber. 14, 713.

Weinsäure sei. Aus dieser kurzen, vergleichenden Uebersicht über die Wirkungsweise der drei gebräuchlichsten Oxydationsmittel geht wohl zur Genüge hervor, dass bei Anwendung von übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung die meiste Aussicht zur Isolierung der intermediären Oxydationsprodukte vorhanden war. Dasselbe wurde denn auch bei den Versuchen Regels in Anwendung gebracht. In der That blieben die erhaltenen Resultate nicht hinter den gehegten Erwartungen zurück, indem einerseits das durch Oxydation der α Hydropiperinsäure erhaltene Oxypiperhydrolacton $C_{12}H_{12}O_5$, andererseits die aus der β Hydropiperinsäure entstehende, zur Lactonbildung nicht befähigte Dioxypiperhydronsäure $C_{12}H_{14}O_6$ die schon früher aufgestellten Formeln erheblich stützten, ja man kann wohl sagen, evident bewiesen.[1] Die Reaktion war also hier in einer den Beobachtungen von Tanatar ganz analogen Weise verlaufen, indem sich auch hier am Orte der doppelten Bindung zwei Hydroxylgruppen angelagert hatten. Die auf diese einfache und elegante Weise erhaltenen Resultate bewogen Herrn Prof. Fittig, im Allgemeinen das Verhalten der ungesättigten Säuren bei vorsichtiger Oxydation mit übermangansaurem Kali näher zu studieren und mir wurde dabei die Aufgabe zu Teil, das Verhalten der αβ ungesättigten Säuren in dieser Richtung zu untersuchen Die Wahl fiel dabei auf eine Säure der aromatischen Reihe, die Zimmtsäure, und eine der Fettreihe, die Aethylcrotonsäure. Die hierbei erhaltenen Resultate sind in Folgendem zusammengestellt. Ehe ich jedoch zur Beschreibung derselben übergehe, sei noch bemerkt, dass, nachdem diese Untersuchungen Regels schon beendigt und im hiesigen Laboratorium schon weitere Versuche in dieser Richtung in Angriff genommen waren, auch noch von andern

[1] Ber. 20, S. 414.

Forschern die Methode, durch Anlagerung von Hydroxylgruppen an ungesättigte Säuren die Constitution derselben zu erforschen, in Anwendung gebracht ist. So erhielt Saytzeff durch Oxydation der Oelsäure und Elaïdinsäure zwei isomere Dioxystearinsäuren.[1] Bauer und Hazura erbrachten bei ihren Untersuchungen über die trocknenden Oelsäuren[2] mit Hilfe dieser Methode den Beweis, dass die flüssigen Fettsäuren des Leinöls, Ricinusöls etc. keine einheitlichen Körper, sondern ein Gemenge von mehreren, teils isomeren, teils im Wasserstoffgehalte verschiedene Säuren sind. Schliesslich sei noch der Versuche von Wagner[3] Erwähnung gethan, der dadurch, dass er auf ganz dieselbe Weise aus Kohlenwasserstoffen mit einer doppelten Bindung Glycole, aus Alkoholen mit einer doppelten Bindung Glycerine erhielt, zeigte, dass diese Reaktion nicht auf ungesättigte Säuren beschränkt ist, sondern dass die Anlagerung von Hydroxylgruppen bei offenen Ketten an Stellen, wo doppelte Bindungen vorhanden sind, bei der Oxydation mit $KMnO_4$ ganz allgemein stattfindet.

Oxydation der Zimmtsäure.

Bei der Oxydation der Zimmtsäure wurde in der folgenden, bei allen im hiesigen Laboratorium ausgeführten Oxydationsversuchen eingehaltenen Weise verfahren, dass man in die sehr verdünnte, mit kohlensaurem Natrium neutralisierte Lösung der betreffenden Säure die durch Versuche als geeignet erkannte Menge übermangansauren Kalis langsam einfliessen lässt. Was die Menge des anzuwendenden

---

[1] Journal für praktische Chemie. 33. S. 300.

[2] Wiener Monatshefte. 7, 216. 8, 156, 8, 260. 9, 180. 9, 459.

[3] Ber. 21, S. 1230.

übermangansauren Kalis anbetrifft, so hat sich in den meisten Fällen das Verhältnis von 1 Molekulargewicht Kaliumpermanganat auf 1 Molekulargewicht Säure als sehr geeignet herausgestellt und wurde daher auch bei dem ersten mit der Zimmtsäure ausgeführten Versuche eingehalten. Da sich jedoch bei weiterer Behandlung des Reaktionsproduktes zeigte, dass noch viel Zimmtsäure unverändert geblieben war, so wurde bei den ferneren Versuchen auf 1 Molekulargewicht Zimmtsäure $1^1/_2$ Molekulargewichte Kaliumpermanganat angewandt, ein Verhältnis, welches sich als sehr passend erwies. Die Zimmtsäure wurde stets nur in Portionen von 5 gr oxydiert und dieselben zu dem Zwecke in 500 cc Wasser gelöst und mit kohlensaurem Natrium neutralisiert. Hierzu wurden 8 gr Kaliumpermanganat (entspr. $1^1/_2$ Mol.) in zweiprozentiger Lösung aus einem Tropftrichter unter beständigem Umschütteln langsam hinzugegeben. Beide Lösungen waren auf 0° abgekühlt, während der ganzen, etwa anderthalb Stunden in Anspruch nehmenden Operation wurde durch Kühlen mit Eiswasser stets diese Temperatur eingehalten. Jeder Tropfen der Chamäleonlösung wird beim Einfallen in die Lösung der Zimmtsäure sofort entfärbt und erzeugt einen braunen Niederschlag von Mangansuperoxyd. Schon nach kurzer Zeit, bevor noch ein Zehntel der ganzen Menge des übermangansauren Kalis eingetragen war, machte sich der charakteristische Geruch des Benzaldehyds bemerkbar. Nachdem die ganze Menge des übermangansauren Kalis zugegeben war, wurde von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltriert. Um zu sehen, ob sich eventuell bei dem abfiltrierten Mangansuperoxyd ein in Wasser unlösliches Produkt befände, wurde dasselbe in verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas schwefliger Säure gelöst. Es entstand eine klare Lösung, ein derartiges Produkt hatte sich also nicht gebildet.

Das Filtrat, eine wasserhelle, stark alkalisch reagierende

Lösung wurde in einen geräumigen Kolben gegeben und ungefähr zur Hälfte seines Volumens abdestilliert. Dabei ging mit den ersten Wasserdämpfen eine ölige Flüssigkeit über, die sich sofort durch ihren Geruch als Benzaldehyd zu erkennen gab. Der Destillationsrückstand wurde mit Salzsäure neutralisirt resp. Salzsäure bis zur nur noch schwach alkalischen Reaktion hinzugefügt und auf dem Wasserbade auf ein sehr kleines Volumen eingedampft, soweit, bis sich die gelösten Salze in reichlicher Menge auszuscheiden begannen. Alsdann wurde stark mit Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahiert. Das Produkt ist, wenn ich etwas vorgreifen darf, im Wesentlichen ein Gemisch von Phenylglycerinsäure und Oxalsäure, dem ausserdem noch wenig Benzoesäure und unverändert gebliebene Zimmtsäure beigemengt ist. Um sofort eine Scheidung der Phenylglycerinsäure von diesen beiden letzteren Säuren, die ja ihrer wässrigen Lösung so ausserordentlich leicht durch Aether entzogen werden können, zu erreichen, wurden die vier ersten Extraktionen gesondert behandelt. Sodann wurde noch so lange ausgeschüttelt, bis alle Phenylglycerinsäure extrahiert war und durchaus nichts mehr, als Oxalsäure in den Aether ging. Wegen der Leichtlöslichkeit der Phenylglycerinsäure in Wasser und ihrer relativ geringen Löslichkeit in Aether musste das Ausschütteln recht lange fortgesetzt werden, ehe dieser Punkt erreicht war. Aus den vier ersten, eine weisse, krystallinische Masse bildenden Extraktionen wurde die Phenylglycerinsäure in folgender Weise gewonnen. Zunächst wurde der Aether möglichst durch einen starken Luftstrom entfernt und sodann die Masse mit kaltem Wasser behandelt. Sie löste sich zum grössten Teile darin auf unter Zurücklassung einer durch ölige Tröpfchen hervorgebrachten milchigen Trübung. Leitet man jetzt zur vollständigen Entfernung des in Wasser gelösten Aethers einen langsamen Luftstrom

durch die Lösung, so scheidet sich eine feste, weisse Verbindung ab. Dieselbe ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich und war jedenfalls durch den noch zurückgehaltenen, sodann in Wasser gelösten Aether in Lösung gehalten. Sie zeigte selbst nach wiederholtem Umkrystallisieren keinen glatten Schmelzpunkt, sondern schmolz allmählich von 90° bis 120°.

Da die Menge dieses Säuregemisches sehr gering war, sie betrug nur etwa 0,5 gr. aus 30 gr. Zimmtsäure, so wurden keine weiteren Versuche damit angestellt; seinem Aussehen und seiner Bildungsweise nach ist es höchst wahrscheinlich ein Gemenge von unverändert gebliebener Zimmtsäure und durch Oxydation des Benzaldehyds entstandene Benzoesäure.

Das Filtrat enthält die Phenylglycerinsäure neben wenig Oxalsäure und einer geringen Menge einer andern, ihrer Natur nach nicht erkannten Verunreinigung, von der sie sich durch Krystallisation nicht gut trennen lässt und die bewirkt, dass sie sich bei der Krystallisation aus wässeriger Lösung nicht in den weiter unten beschriebenen, charakteristischen, dünntafligen Krystallen, sondern als eine undeutlich krystallinische Masse abscheidet. Es ist daher zweckmässig, die Säure durch Kochen ihrer wässerigen Lösung mit kohlensaurem Calcium in ihr Kalksalz, welches eine vorzügliche Krystallisationsfähigkeit besitzt, überzuführen. Das so erhaltene phenylglycerinsaure Calcium kann durch einmaliges Umkrystallisieren leicht rein erhalten werden. Aus demselben wird die Phenylglycerinsäure mit Salzsäure freigemacht, mit Aether extrahiert und durch einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser in prächtigen, tafelartigen Krystallen vom Schmelzpunkt 141—142° erhalten.

Viel einfacher noch gestaltet sich die Gewinnung der Phenylglycerinsäure aus den vereinigten späteren Extraktionen,

die dem Aussehen nach vollständig den vier ersten Extraktionen gleichen. Die Phenylglycerinsäure ist hier nur durch Oxalsäure verunreinigt. Da das Kalksalz der Phenylglycerinsäure ziemlich schwer, das Baryumsalz viel leichter löslich ist, so ist es zweckmässig, die Oxalsäure als oxalsauren Baryt abzuscheiden. Zu dem Zwecke wird die Masse in Wasser gelöst, von den in äusserst geringer Menge ungelöst zurückbleibenden Flocken abfiltriert, mit Ammoniak neutralisiert und so lange eine Lösung von Chlorbaryum zugesetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Aus dem eingedampften und stark angesäuerten Filtrate wird sodann die Phenylglycerinsäure durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Um sie von den letzten Spuren etwa vorhandener Zimmtsäure oder Benzoesäure zu befreien, wird sie wiederholt mit Benzol, worin sie in der Wärme schwer, in der Kälte fast unlöslich ist, ausgekocht. Beim Erkalten des Benzols krystallisiert eine geringe Menge der Säure aus, die abfiltriert und mit dem Rückstande vereinigt wird. Die auf diese Weise gereinigte Säure wird durch Umkrystallisieren aus Wasser in dünnen, durchsichtigen Tafeln erhalten, die meist zu Büscheln vereinigt sind und bei 141 — 142° unter geringer Zersetzung schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2160 gr Substanz gaben bei der Verbrennung 0,4714 gr CO_2 und 0,1134 gr H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_4$
59,52 % C	59,34 % C
5,83 % H	5,49 % H

Die so erhaltene Phenylglycerinsäure ist in kaltem und in heissem Wasser sehr leicht, jedoch in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem und zeigt grosse Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden. Giebt man in eine solche

Lösung einen Krystallsplitter der Säure, so krystallisiert dieselbe allmählich in den oben erwähnten, prächtigen, dünntafligen Krystallen, aus. In heissem Benzol ist sie schwer, in kaltem fast unlöslich, beim Erkalten einer heissgesättigten Lösung scheidet sich die Säure nach kurzer Zeit in feinen, glänzenden, der Benzoesäure ähnlichen Blättchen aus. In Ligroin ist sie fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Aceton. In kaltem Aether ist sie ziemlich schwer, in warmem leichter löslich, beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung scheidet sie sich in kleinen, flachen Nädelchen ab.

Salze der Phenylglycerinsäure.

Phenylglycerinsaures Calcium.

$(C_9\ H_9\ O_4)_2\ Ca + 4\ H_2\ O.$

Es wurde aus der Säure erhalten durch Kochen ihrer wässerigen Lösung mit kohlensaurem Calcium bis zur neutralen Reaktion. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich und scheidet sich beim Erkalten der heissgesättigten Lösung in feinen, atlasglänzenden Blättchen ab. Es enthält vier Moleküle Krystallwasser, die bei 100° vollständig entweichen.

0,2084 gr des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0318 gr H_2O und gaben 0,0591 gr $CaSO_4$.

Gefunden	Berechnet für $(C_9H_9O_4)_2\,Ca + 4\,H_2O$
15,26 % H_2O	15,19 % H_2O
8,34 % Ca	8,44 % Ca

Phenylglycerinsaures Baryum.

$(C_9\ H_9\ O_4)_2\ Ba + 2\ H_2\ O.$

Dieses Salz wurde wie das Calciumsalz bereitet. Es ist viel leichter löslich in Wasser, als das Calciumsalz, jedoch

in kaltem Wasser schwerer als in heissem. Beim Erkalten der heissgesättigten Lösung scheidet es sich als ein Pulver, an dem auch unter dem Mikroskope keine krystallinische Struktur entdeckt werden konnte, ab. Die Analyse ergab ziemlich genau auf zwei Moleküle Wasser stimmende Zahlen. Dieses entweicht bei 100° vollständig. Bei 150° zersetzt das Salz sich noch nicht.

0,2247 gr des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0140 gr Wasser und gaben 0,0977 gr $BaSO_4$.

Gefunden	Berechnet für $(C_9H_9O_4)_2Ba + 2H_2O$
6,23 % H_2O	6,73 % H_2O
25,57 % Ba	25,61 % Ba

Bezogen auf wasserfreies Salz $(C_9H_9O_4)_2Ba$.

Gefunden 27,26 % Ba — Berechnet 27,45 % Ba

Phenylglycerinsaures Silber.

Es wurde aus dem Baryumsalz durch Fällung der wässerigen Lösung desselben mit Silbernitrat erhalten. Ist die Lösung einigermassen concentriert, so fällt es sofort aus als ein weisser, flockiger Niederschlag, aus verdünnterer Lösung scheidet es sich erst nach einiger Zeit ab und bildet dann kleine, zu Sternen gruppierte Nädelchen. Am Lichte färbt es sich rasch dunkel. In Wasser ist es verhältnismässig leicht löslich und zersetzt sich beim Kochen damit, indem sich das Silber als glänzender Spiegel abscheidet.

Verhalten der Phenylglycerinsäure beim Kochen mit verdünnter Salzsäure.

0,5 gr Phenylglycerinsäure wurden in wenig Wasser gelöst, mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und einige Minuten gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit Natriumcarbonat neutralisiert und wiederholt

mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess beim Verdunsten keinen Rückstand. Darauf wurde wieder mit Salzsäure stark angesäuert und mit Aether extrahiert. Es gelang auf diese Weise fast die ganze Menge der angewandten Phenylglycerinsäure in unverändertem Zustande wiederzugewinnen, sie zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser die charakteristischen Formen derselben und den Schmelzpunkt 141°. Die Phenylglycerinsäure ist also zur Lactonbildung nicht befähigt.

Verhalten der Phenylglycerinsäure beim Kochen mit Barytwasser.

0,5 gr Phenylglycerinsäure wurden in ungefähr einem Viertel Liter Wasser gelöst, dann mit Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt und ungefähr eine Stunde lang gekocht. Das überschüssige Baryumhydroxyd wurde darauf durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt, abfiltriert, das Filtrat auf ein kleines Volumen eingedampft, mit Salzsäure stark angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die extrahierte Säure erwies sich als unveränderte Phenylglycerinsäure und zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 141°. Sie wird also durch Kochen mit Barytwasser nicht verändert.

Ueber die Phenylglycerinsäure finden sich drei Angaben in der Litteratur, die jedoch sehr wenig miteinander übereinstimmen. Die erste Angabe rührt von Glaser[1] her. Er giebt an, er habe sie durch Zersetzung einer Lösung der Phenylmonobrommilchsäure in verdünntem Ammoniak mit

[1] Zeitschrift für Chemie, Neue Folge. Band III. 1867. S. 68.

Silbernitrat in Form eines mit Wasserdämpfen flüchtigen Oeles erhalten. Derselbe hatte also jedenfalls keine Phenylglycerinsäure unter Händen. Später erhielten Anschütz und Kinnicutt[1] die Phenylglycerinsäure durch Zersetzung des Dibenzoylphenylglycerinsäureäthylesters (erhalten durch Einwirkung von benzoesaurem Silber auf Phenyldibrompropionsäureäthylester) mit alkoholischer Kalilauge. Dieselben beschreiben die Säure als eine faserig krystallinische, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer lösliche, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol fast unlösliche Masse, die ungefähr bei 117° schmilzt und bei 100° schon Zersetzung erleidet. Das Baryumsalz beschreiben sie als ziemlich leicht löslich in Wasser, sich als Oel daraus abscheidend und über Schwefelsäure zu einer gummiartigen Masse erstarrend. Das Silbersalz erhielten sie durch Fällung der mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Säure mit Silbernitrat als einen in Wasser ziemlich leicht löslichen, amorphen, lichtempfindlichen Niederschlag. Aus dieser Beschreibung geht hervor, dass Anschütz und Kinnicutt die Säure nicht in reinem Zustande unter Händen hatten. Die letzte Angabe endlich rührt von A. Lipp[2] her. Er erhielt die Säure neben Phenylacetaldehyd beim Zersetzen der Phenylchlormilchsäure mit Natronlauge und nachherigem Erhitzen der angesäuerten Flüssigkeit. Nach seinen Angaben schmilzt die durch Umkrystallisieren aus Aether in glänzenden Blättchen erhaltene Säure bei 143° bis 144°, wobei schwache Zersetzung stattfindet. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in absolutem Aether. In Benzol und Chloroform ist sie in der Kälte fast unlöslich, löst sich dagegen in etwas grösserer Menge beim Kochen darin auf. Mit Ausnahme des Silbersalzes, welches die von Anschütz und Kinnicutt

[1] Ber. 12. S. 537.
[2] Ber. 16. 1286.

angegebenen Eigenschaften besitzt, hat er keine weiteren Salze dargestellt. Er wies die Identität seiner Säure mit der von Anschütz und Kinnicutt erhaltenen dadurch scharf nach, dass er durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf den Aethylester seiner Säure den Dibenzoylphenylglycerinsäureäthylester erhielt, der in allen seinen Eigenschaften mit dem von Anschütz und Kinnicutt als Ausgangsmaterial benutzten Ester übereinstimmt. Vergleicht man nun die Eigenschaften der von Lipp erhaltenen Säure mit denen der meinigen, so findet man, dass in allen Punkten völlige Uebereinstimmung herrscht. Nur in den Angaben über den Schmelzpunkt findet man eine Differenz von 2°, indem die von mir erhaltene Säure von 141° bis 142°, die Lipp'sche Säure von 143° bis 144° schmilzt. Das ist jedoch sehr wohl erklärlich, wenn man bedenkt, wie sehr der Schmelzpunkt der Säure schon durch geringe Verunreinigungen modifiziert wird. Das geht einerseits aus den Angaben von Anschütz und Kinnicutt hervor, andererseits will ich noch bemerken, dass selbst die schön krystallisierte Säure, wie ich sie erhielt, meist einen bei 141° liegenden, nicht ganz glatten Schmelzpunkt zeigte und der Schmelzpunkt 141° bis 142° erst nach wiederholtem Umkrystallisieren beobachtet wurde. Es ist daher die Identität dieser Säure mit der Lipp'schen und daher auch mit der Anschütz'schen wohl nicht zweifelhaft. Für die Darstellung der Phenylglycerinsäure ist jedenfalls diese Methode der direkten Oxydation der Zimmtsäure die bequemste.

Oxydation der Aethylcrotonsäure.

Die zu den nachstehend beschriebenen Versuchen verwandte Aethylcrotonsäure verdankte ich der Güte des Herrn Prof. Fittig. Sie war aus Diaethoxalsäureester dargestellt,

wurde vorher durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt und zeigte darauf den glatten Schmelzpunkt 41,5°. Die Oxydation wurde in ganz derselben Weise ausgeführt, wie die der Zimmtsäure, mit dem einzigen Unterschiede, dass hier das Verhältnis: 1 Molekulargewicht Kaliumpermanganat auf 1 Molekulargewicht Aethylcrotonsäure, dementsprechend auf 5 gr der Säure 6,9 gr übermangansaures Kali als sehr geeignet befunden wurde. Nachdem von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltriert und dasselbe auf dieselbe Weise und mit demselben negativen Erfolge, wie bei der Zimmtsäure angegeben, auf ein in Wasser unlösliches Produkt geprüft war, wurde das Filtrat stark eingedampft, mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Es hinterblieb nach dem Abdestillieren des Aethers ein schwach gelblich gefärbter Syrup. Derselbe wurde in Wasser gelöst und unter öfterer Erneuerung des Wassers so lange destilliert, bis mit den Wasserdämpfen keine Säure mehr überging. Das Destillat wurde mit kohlensaurem Natrium neutralisiert, auf ein geringes Volumen eingedampft und darauf mit Salzsäure angesäuert. Es fiel eine feste weisse Säure aus, die sich als unveränderte Aethylcrotonsäure erwies, jedoch war die Menge derselben, sie betrug bei der Oxydation von 5 gr Säure nur 0,3 gr, sehr gering. Auf den Nachweis etwa entstandener anderer flüchtiger Säuren wurde verzichtet. — Der saure Destillationsrückstand enthält nur wenig Oxalsäure. Zur Abscheidung derselben wurde er durch Kochen mit kohlensaurem Kalk neutralisiert und sodann von dem überschüssigen kohlensauren und dem entstandenen oxalsauren Kalk abfiltriert. Das Filtrat wurde eingedampft, mit Salzsäure stark angesäuert und so oft mit Aether ausgeschüttelt, bis derselbe nach dem Abdestillieren durchaus keinen Rückstand mehr hinterliess. Es hinterblieb nach dem Abdestillieren des Aethers

ein gelblich gefärbter Syrup, der im Vacuum über Schwefelsäure nach kurzer Zeit erstarrte. Die extrahierte Säure, ihre Menge betrug 2,5 gr aus 5 gr Aethylcrotonsäure, ist leicht löslich in Wasser, Aether und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin, in Benzol in der Wärme ziemlich, in der Kälte recht schwer löslich. Man kann sie leicht rein erhalten durch Umkrystallisieren aus Benzol, sie krystallisiert beim Erkalten zum grössten Teile aus und zeigt, so lange sie sich in der Flüssigkeit befindet, prachtvolle Fluorescenz. Am zweckmässigsten ist es, sie in einer nicht zu geringen Menge Benzol zu lösen und die Lösung dann mit wenig Ligroin zu versetzen, nach kurzer Zeit krystallisiert sie dann fast vollständig in kleinen, sternförmig gruppierten Blättchen aus, die bei 95° bis 96° schmelzen. Die Analyse ergab auf die Formel $C_6\ H_{12}\ O_4$ passende Zahlen.

0,2356 gr bei 70° getrockneter Substanz gaben 0,4211 gr CO_2 und 0,1736 gr H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O_4$
48,75 % C	48,65 % C
8,19 % H	8,11 % H

Da diese Säure mit der von Fittig und Howe[1] aus der Dibromhydroaethylcrotonsäure dargestellten Hexerinsäure nicht identisch, sondern nur isomer ist, so will ich sie im Einverständnisse mit Herrn Prof. Fittig Isohexerinsäure nennen.

Isohexerinsaure Salze.

Isohexerinsaures Calcium $(C_6H_{11}O_4)_2\ Ca + 3H_2O$

Die wässerige Lösung der Säure wurde mit kohlensaurem Calcium gekocht, nach dem Filtrieren auf ein kleines

[1] Ann. 200. S. 38.

Volumen eingedampft und sodann im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Man erhält so das in Wasser leicht lösliche Salz in kleinen, warzenförmigen Krystallen, die 3 Moleküle Krystallwasser enthalten, von denen 2 Moleküle schon bei 100°, das dritte erst zwischen 100° und 125° entweichen. Das Salz, welches in heissem Wasser noch leichter löslich ist, als in kaltem, zeigt grosse Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden, ein hineingeworfener Krystallsplitter bewirkt Krystallisation.

0,2504 gr des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0236 gr H_2O, bei 125° noch 0,0102 gr H_2O und gaben 0,0882 gr $CaSO_4$.

Gefunden	Berechnet für $(C_6H_{11}O_4)_2Ca + 3H_2O$
9,42 % H_2O 1. Abnahme	9,28 % H_2O
4,07 % H_2O 2. Abnahme	4,64 % H_2O
10,36 % Ca	10,31 % Ca

Bezogen auf wasserfreies Salz gefunden und berechnet 11,98 % Ca.

Isohexerinsaures Baryum. $(C_6H_{11}O_4)_2Ba$.

Es wurde wie das Calciumsalz bereitet. Beim Verdunsten im Vacuum hinterblieb es zuerst als ein Gummi, der sich nach mehrtägigem Verweilen im Vacuum in eine feste, lockere Masse verwandelte. Es ist in Wasser ausserordentlich leicht, in Alkohol sehr schwer löslich. Zur Reinigung wurde es in wenig Wasser gelöst und mit viel Alkohol versetzt. Nach einiger Zeit trübte sich die klare Lösung und nach 24 stündigem Stehen hatte sich fast die ganze Menge des angewandten Salzes als gelatinöse Masse abgeschieden. Sie wurde abgesaugt, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und analysiert. Das so bereitete Salz ist wasserfrei.

0,3078 gr des im Vacuum getrockneten Salzes verloren bei 100°—120° 0,0018 gr H_2O und gaben 0,1650 gr $BaSO_4$.

Gefunden	Berechnet für $(C_6H_{11}O_4)_2Ba$
31,71 % Ba	31,79 % Ba

Isohexerinsaures Silber.

Das Silbersalz ist so leicht löslich in Wasser, dass es sich nicht aus dem Kalksalze durch Fällung seiner Lösung mit Silbernitrat darstellen liess. Selbst bei Anwendung höchst concentrierter Lösungen entstand bei Zusatz von Silbernitrat erst nach längerem Stehn eine geringe Abscheidung.

Isohexerinsaures Zink $(C_6H_{11}O_4)_2$ Zn + H_2O.

Das Zinksalz wurde bereitet durch anhaltendes Kochen einer wässerigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Zink. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung, welche schwach sauer reagierte, auf dem Wasserbade concentriert und dann im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Erst nachdem die freiwillige Verdunstung des Wassers sehr weit fortgeschritten war, begann das Salz sich krystallinisch abzuscheiden. Es wurde von der Mutterlauge getrennt, mit kaltem Wasser gewaschen, auf Fliesspapier an der Luft getrocknet und analysiert. Eine Wasserbestimmung ergab ziemlich genau auf 1 Molekül Krystallwasser stimmende Zahlen. Erwärmt man eine im Vacuum hinlänglich weit, jedoch nicht bis zur Krystallisation concentrierte Lösung gelinde, etwa auf dem Wasserbade, so beginnt sofort eine ziemlich reichliche Abscheidung des Salzes. Dasselbe ergab ebenfalls bei der Analyse auf 1 Molekül Krystallwasser stimmende Zahlen. Das einmal, sei es in der Wärme oder in der Kälte abgeschiedene Salz löst sich erst bei längerem Verweilen in viel kaltem Wasser wieder auf.

I. a) 0,4269 gr des in der Kälte abgeschiedenen, lufttrockenen Salzes verloren bei 100°—110° 0,0230 gr H_2O.

b) 0,2856 gr des bei 100°—110° getrockneten Salzes gaben 0,4143 gr CO_2, 0,1577 gr H_2O und hinterliessen 0,0663 gr ZnO.

II. a) 0,1880 gr des in der Wärme abgeschiedenen, lufttrockenen Salzes verloren bei 100°—110° 0,0087 gr H_2O. Bei 140° zersetzte es sich noch nicht.

b) 0,1924 gr des bei 100°—110° getrockneten Salzes gaben 0,2787 gr CO_2 und hinterliessen 0,0450 gr ZnO. Die Wasserbestimmung ging leider verloren.

	Gefunden		Berechnet für $(C_6H_{11}O_4)_2Zn + H_2O$
	I.	II.	
a)	5,39 % H_2O	4,63 % H_2O	4,77 % H_2O
			Berechnet für $(C_6H_{11}O_4)_2Zn$
b)	39,56 % C	39,51 % C	40,11 % C
	6,13 % H	—	6,13 % H
	18,63 % Zn	18,24 % Zn	18,11 % Zn

Verhalten der Isohexerinsäure beim Kochen mit verdünnter Salzsäure.

0,5 gr Isoheexrinsäure wurden in wenig Wasser gelöst, mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und kurze Zeit gekocht. Der nach dem Erkalten mit Natriumcarbonat neutralisierten Flüssigkeit konnte durch Ausschütteln mit Aether nichts entzogen werden. Aus der wieder angesäuerten Flüssigkeit konnte durch Ausschütteln mit Aether fasst die ganze Menge der angewandten Isohexerinsäure in unverändertem Zustande zurückgewonnen werden. Die Isohexerinsäure ist also zur Lactonbildung nicht befähigt.

Verhalten der Isohexerinsäure beim Kochen mit Barytwasser.

0,5 gr Isohexerinsäure wurden in viel Wasser gelöst, mit Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt und etwa eine Stunde lang gekocht. Aus der noch heissen Lösung wurde der überschüssige Baryt mittelst Einleiten von Kohlensäure ausgefällt und abfiltriert. Das Filtrat wurde eingedampft, stark angesäuert und mit Aether extrahiert. Die

nach dem Abdestillieren des Aethers zurückbleibende Säure zeigte nach einmaligem Umkrystillisieren aus Benzol den Schmelzpunkt und alle Eigenschaften der Isohexerinsäure. Da auf diese Weise mehr als 0,4 gr der angewandten Säure zurückgewonnen wurden, so zeigt der Versuch, dass die Isohexerinsäure durch Kochen mit Barytwasser nicht verändert wird.

Eine Säure von gleicher Zusammensetzung ist, wie schon oben erwähnt, schon früher von Fittig und Howe aus der durch Anlagerung von Brom an die Aethylcrotonsäure entstehenden Dibromhydroaethylcrotonsäure beim Kochen mit Wasser erhalten und Hexerinsäure genannt worden. Die Säure entsteht dabei nur in ganz geringer Menge, während als Hauptprodukt ein gebromtes Amylen auftritt. Da beiden Säuren ihrer Bildungsweise nach dieselbe Constitution zukommt, so ist die Verschiedenheit derselben äusserst befremdend.

Nach den Angaben von Howe bildet die Hexerinsäure kleine, glänzende, rhombische Prismen, die in Wasser leicht, in Aether schwer löslich sind und bei 141° schmelzen. Herr Prof. Fittig hatte die Güte, mir ein Präparat dieser Säure, welches Howe dargestellt hatte, zum Zwecke des Vergleichs mit meiner direkt durch Oxydation erhaltenen Säure zu überlassen. Die Säure von Howe erwies sich als vollständig verschieden im Aussehen und in allen äusseren Eigenschaften von der meinigen. Den Schmelzpunkt der einmal aus Aether umkrystallisierten Hexerinsäure fand ich bei $144^1/_2{}^0$—$145^1/_2{}^0$, also einige Grade höher als Howe angiebt. Zu weiteren Versuchen war die Menge der Hexerinsäure, sie betrug ungefähr 0,2 gr, zu gering. Nur ein Versuch wurde noch damit angestellt und möge im folgenden

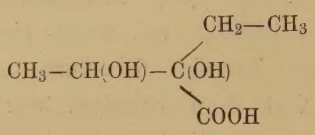
beschrieben werden. Um nämlich zu sehen, ob etwa bei der Bildung der Hexerinsäure eine Umlagerung eingetreten und sie vielleicht eine β γ Dioxysäure und als solche zur Lactonbildung befähigt sei, wurde sie in wenig Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und kurze Zeit gekocht. Nach dem Erkalten wurde vorsichtig mit Natriumcarbonat neutralisiert und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess nach dem Abdestillieren keinen merklichen Rückstand und aus der wieder angesäuerten Flüssigkeit konnte ein grosser Teil der angewandten Hexerinsäure durch Ausschütteln mit Aether zurückgewonnen werden. Der Versuch hatte also ein negatives Resultat ergeben, doch ist es zweifelhaft, ob man ihm unbedingte Beweiskraft zuschreiben darf, denn wenn auch unwahrscheinlich, ist es doch nicht unmöglich, dass beim Arbeiten mit solch' geringen Mengen ein in Aether schwer lösliches Produkt sich der Beobachtung entzieht. Welcher Art das Isomerieverhältnis beider Säuren ist, muss daher vorläufig noch unentschieden gelassen werden.

Schlussbemerkungen.

Die oben mitgeteilten Oxydationserscheinungen lassen sich sehr einfach dadurch erklären, dass sowohl die Zimmtsäure, als auch die Aethylcrotonsäure ein Sauerstoffatom und die Elemente eines Moleküls Wasser aufgenommen und dadurch zwei Hydroxylgruppen am Orte der doppelten Bindung angelagert haben. Die Constitution der so entstandenen Dioxysäuren ergiebt sich hieraus unmittelbar und zwar kommt der Phenylglycerinsäure die Formel

$$C_6H_5—CH(OH)—CH(OH)—COOH$$

zu, während die Constitution der Isohexerinsäure in der Formel



ihren Ausdruck findet. Diese Säuren sind jedoch nur die ersten Oxydationsprodukte, bei weitergehender Oxydation tritt Spaltung am Orte der doppelten Bindung ein. Das zeigt sich besonders bei der Zimmtsäure, die Spaltungsprodukte sind hier Benzaldehyd und Oxalsäure und treten in überwiegender Menge auf.

$$C_6H_5—CH(OH)—CH(OH)—COOH + 2O = C_6H_5—COH + H_2O + COOH—COOH$$

Auch bei der Aethylcrotonsäure deutet die stets, wenn auch in ganz untergeordnetem Masse auftretende Oxalsäure auf ein analoges Fortschreiten der Reaktion hin. Dass diese Spaltung viel leichter und in viel ausgedehnterem Masse bei der Zimmtsäure auftritt, kann bei der Tendenz derartiger aromatischer Verbindungen, bei der Oxydation stets die ganze Seitenkette bis auf ein Kohlenstoffatom abzuspalten, nicht befremden. Wie ferner aus den obigen Versuchen hervorgeht, werden die durch Oxydation der $\alpha\,\beta$ ungesättigten Säuren entstehenden Dioxysäuren beim Kochen mit verdünnter Salzsäure und mit Barytwasser nicht verändert. Besonders dadurch, dass sie beim Kochen mit verdünnter Salzsäure nicht in Oxylactone übergehn, unterscheiden sie sich wesentlich von den durch Oxydation der $\beta\,\gamma$ und $\gamma\,\delta$ ungesättigten Säuren entstehenden Produkten, wie das aus mehreren, im hiesigen Laboratorium angestellten Versuchen hervorgeht. Es bietet daher die Oxydation wohl

das einfachste Mittel, um zu entscheiden, welche Kohlenstoffatome in der Kette durch doppelte Bindung verknüpft sind. Ein besonderer Vortheil, der die Sicherheit der aus derartigen Untersuchungen gezogenen Schlüsse noch erhöht, besteht darin, dass diese Reaktionen bei sehr niedriger Temperatur verlaufen, also Umlagerungen im Molekül wohl nicht zu befürchten sind. Ausserdem bietet diese Reaktion wohl die bequemste Methode zur Darstellung der Dioxysäuren aus den ungesättigten Säuren.

Curriculum vitae.

Ich, Rudolf Ruer, Sohn des Arztes Dr. Hermann Ruer, wurde geboren am 30. September 1865 zu Ramsbeck, Kreis Meschede, Westfalen. Im Jahre 1871 verzogen meine Eltern nach Münster. Dort genoss ich meinen Elementarunterricht und trat im Herbst 1874 in die Sexta des dortigen Realgymnasiums ein. Ostern 1883 verliess ich die Anstalt mit dem Zeugnisse der Reife, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Die zwei ersten Semester meiner Studienzeit war ich an der Akademie zu Münster, das dritte an der Universität zu Würzburg immatrikuliert. Sodann arbeitete ich ein Jahr im Laboratorium des Professors Fresenius zu Wiesbaden. Herbst 1885 bezog ich die Universität Strassburg, der ich bis zum Januar 1889 als Studierender angehörte. Meine Lehrer waren die Herrn Professoren Salkowsky, Karsch, Sturm und Landois in Münster, Wislicenus, Medicus und Bischoff in Würzburg, Fresenius in Wiesbaden, Fittig, Bücking, Kundt, Kohlrausch, sowie die Herrn Privatdocenten Wolff und Stenger in Strassburg. Diesen meinen verehrten Lehrern spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.